



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 60 411 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 60 411.8
㉑ Anmeldetag: 15. 12. 1999
㉒ Offenlegungstag: 5. 7. 2001

㉓ Int. Cl.⁷:
C 09 J 11/04
C 09 J 5/00
B 32 B 7/12
B 65 D 79/00
// (B32B 29/00, C09J
133:04) C09J 175/04

DE 199 60 411 A 1

㉔ Anmelder:
DuPont Performance Coatings GmbH & Co KG,
42285 Wuppertal, DE

㉕ Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf

㉖ Erfinder:
Reis, Oliver, Dipl.-Chem. Dr., 58456 Witten, DE;
Diesel, Hans-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 63533
Mainhausen, DE; Hürter, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.
Dr., 58332 Schwelm, DE; Schreiber, Peter,
Dipl.-Chem. Dr., 45529 Hattingen, DE; Simmrock,
Hans-Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 40627 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉗ Verfahren zum Kaschieren von Substraten und hierfür geeigneter Kleber

㉘ Verfahren zum Verkleben von Substraten durch Auftrag eines wäßrigen Dispersionsklebstoffs auf mindestens eine der zu verklebenden Flächen oder Substrate und Zusammenfügen der zu verklebenden Flächen, bei dem ein wäßriger Dispersionsklebstoff aufgetragen wird, der ein Schichtmaterial mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittel-festkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchen-durchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen.

DE 199 60 411 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verkleben von Substraten, insbesondere zum Kaschieren von Papier, Pappe und Folie, z. B. Polymerfolie, sowie eine wäßrige Kleberzusammensetzung auf der Basis eines Schichtminerals.

Wäßrige Dispersionsklebstoffe beinhalten im allgemeinen wäßrige Kunstharzdispersionen bzw. -emulsionen, welche durch Wasserabgabe und Verfilmung der emulgierten bzw. dispergierten Kunstharzteilechen binden können bzw. durch den Gehalt an reaktiven Gruppen vernetzen können. Die Vernetzung kann geschehen durch Zusatz von mit den reaktiven Gruppen vernetzbaren Mitteln. Beispielsweise können wäßrige Dispersionskleber auf funktionalisierten Polyurethanen oder Polyacrylaten basieren, wobei im Fall der Polyurethane die Vernetzung durch Umsetzung mit Polyisocyanaten oder auch mit emulgierbaren Epoxiden geschieht.

Es sind wäßrige Zusammensetzungen bekannt, die neben organischen Polymeren auch tonmineralische Stoffe wie z. B. Kaolin, Ton, Talk bzw. Alkalisilikate enthalten können und welche als Beschichtungsmaterialien in den verschiedenen Bereichen der Praxis eingesetzt werden können, z. B. für Holz, Papier, Keramik, Isolierstoffen sowie zur Herstellung von Verbundfolien.

Gemäß DE-A-27 29 194 sowie DE-A-30 20 864 enthalten Kleber bzw. Beschichtungsmassen Wasserglaslösungen mit Zusätzen von Kaolinit bzw. Calciumcarbonat/Quarz-Gemischen zur Erzielung einer hohen Wasserfestigkeit sowie zur Erreichung einer hohen Lagerbeständigkeit, für den Einsatz zum Kleben und/oder Beschichten von Mineraltafelplatten.

In der EP-A-518 647 wird eine Zusammensetzung beschrieben, welche neben einem vernetzenden Material ein Schichtmineral enthält. Die Zusammensetzung soll die Sauerstoffundurchlässigkeit verbessern und die Haftung auf dem Polymer-Substrat, insbesondere auf Polymerfolien, erhöhen. Als vernetzende Mittel sind möglich Epoxyharze, Alkydharze, Aminderivate, Harnstoff- und bevorzugt Melaminharze. Als Schichtmineralien finden Phyllosilikate in Form einer wäßrigen kolloidalen Dispersion Verwendung. Die auf Polymersubstrate auftragbare Zusammensetzung wird mit einem Polyethylenfilm deckbeschichtet, wobei als Zwischenschicht insbesondere eine Polyurethanschicht erforderlich ist.

Gemäß US-A-3 499 820 wird ein Laminat mit niedriger Gaspermeabilität beschrieben, das durch Aufbau von Polymer-schichten durch Auftrag von Dispersionen oder -lösungen von Homo- oder Copolymeren auf der Basis von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, von denen eine ein Tonmineral, beispielsweise Bentonit oder Aluminium- und Bronzeplates enthält, hergestellt wird.

An Kaschierkleber beispielsweise für Verpackungsmaterialien, insbesondere für die Lebensmittelindustrie und im Arzneimittelbereich, werden erhöhte Anforderungen an die Senkung der Durchlässigkeit von Feuchtigkeit und Gasen gestellt, welchen die bekannten technischen Lösungen nicht in ausreichendem Maße genügen bzw. welche erst durch aufwendige Maßnahmen erfüllt werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es daher ein Verfahren zum Verkleben von Substraten, sowie ein dafür geeigneten Kleber bereitzustellen durch welche bereits bei einschichtigem Auftrag des Klebers ohne weitere Maßnahmen eine hohe Dichtigkeit insbesondere gegenüber Gasen und Feuchtigkeit ermöglicht wird, wodurch sie insbesondere für die Anwendung für Verpackungsmaterialien im Lebensmittel- und Arzneimittelbereich geeignet sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das einen Ge-

genstand der Erfindung darstellende Verfahren zum Verkleben von zwei oder mehreren Substraten, wie Papier, Pappe und Folie gelöst, bei dem ein wäßriger Dispersionsklebstoff auf mindestens eine der zu verklebenden Flächen der Substrate aufgetragen wird und die zu verklebenden Flächen der Substrate zusammengefügt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein wäßriger Dispersionsklebstoff aufgetragen wird, der ein Schichtmaterial mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der Plättchen liegen beispielsweise bei 0,05 bis 30 µm, bevorzugt bei 0,5 bis 30 µm.

Die erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzung kann z. B. in Form einer wäßrigen Dispersion, einer wäßrigen Emulsion, einer wäßrigen Lösung und/oder als "Slurry" zum Einsatz kommen.

Auf Grund der Plättchen-Struktur mit der gewählten durchschnittlichen Dicke und dem durchschnittlichen Durchmesser kann ein hohes "aspect ratio" (Verhältnis zwischen Durchmesser und Dicke) für jedes Plättchen erzielt werden.

Das erfindungsgemäß verwendbare Schichtmineral ist bevorzugt ein Schichtsilikat, insbesondere mit einem Gehalt von mehreren Kationen, insbesondere Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} und K^{+} . Besonders bevorzugt wird als Schichtmineral ein Schichtsilikat verwendet, welches unter dem Namen Vermiculite, insbesondere Microlite®, bekannt ist.

Das erfindungsgemäß verwendete Schichtsilikat kann als Dispersion und/oder Emulsion und/oder Lösung und/oder Slurry in dem wäßrigen Dispersionsklebstoff eingesetzt werden in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% Schichtsilikat, bezogen auf den Bindemittelfestkörper in der Gesamtzusammensetzung. Innerhalb dieses Bereiches kann die einzusetzende Menge an Schichtsilikat entsprechend dem Anwendungszweck, z. B. je nach dem gewünschten für Verpackungsmaterial variiert werden. So erhält man bei geringerem Anteil an Schichtsilikat eine sehr gute Klebewirkung mit einer ausreichenden Senkung der Permeabilität, während eine höhere Menge an Schichtsilikat in der Zusammensetzung eine sehr gute Permeabilitätsenkung mit einer ausreichenden Klebewirkung bewirkt. Auf diese Weise kann die Permeabilitätsenkung bzw. Klebewirkung für den jeweiligen Anwendungszweck optimal gestaltet werden, beispielsweise je nach Anforderung für eine kürzere oder längere Lagerung von Lebensmitteln oder Arzneimitteln in den zu verklebenden Verpackungen.

Beispielsweise beträgt der Anteil an zu verwendendem Schichtsilikat 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper in der Gesamtzusammensetzung.

Als wäßrige Dispersionsklebstoffe können die üblichen Dispersionsklebstoffe zum Einsatz kommen. Diese können auf der Basis der für Klebstoffe üblicherweise verwendbaren Bindemittel, wie Polykondensate, Copolymerisate und Polyadditionsprodukte beruhen, soweit diese sich als wäßrige Zusammensetzung verarbeiten lassen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester-Polymerisate; Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Ethylen, Propylen, Styren, Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Maleinsäureanhydrid und Ester der Maleinsäure; Polyester und Polyurethane.

Bevorzugt werden eingesetzt Klebstoffe auf der Basis von OH-funktionellen Polyurethanen oder Poly(meth)acrylaten.

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bilden daher

zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete wäßrige Dispersionsklebstoffe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Bindemittel ein oder mehrere hydroxyfunktionelle Polyurethane und/oder Poly(meth)acrylate enthalten und zusätzlich ein Schichtmaterial mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen, enthalten. Beispiele für Schichtmaterialien sind die vorstehend zum erfindungsgemäßen Verfahren definierten.

Unter (Meth)acryl ist hier Acryl und/oder Methacryl zu verstehen.

Die Poly(meth)acrylate können beispielsweise eine zahlenmittlere Molmasse Mn von 10000 bis 800000, die Polyurethane beispielsweise eine zahlenmittlere Molmasse Mn von 10000 bis 100000 aufweisen.

Die Polyurethane können Umsetzungsprodukte aus Hydroxylkomponenten und Polyisocyanaten sein. Hydroxylkomponenten sind beispielsweise Polyalkohole, insbesondere aliphatische und/oder aromatische OH-funktionelle Polyester und/oder Polyether. Als Polyisocyanate sind die üblicherweise für die Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Verbindungen verwendbar.

Die für die Bindemittel genannten Harze, insbesondere Polyurethane und Poly(meth)acrylate können beispielsweise eine Glasübergangstemperatur Tg im Bereich zwischen minus 80°C und minus 30°C aufweisen.

Die Polyurethane bzw. Poly(meth)acrylate kommen vorteilhafterweise in Form einer Dispersion zum Einsatz. Der Festkörper im wäßrigen System kann beispielsweise zwischen 15 und 70 Gew.-% liegen.

Die wäßrigen Dispersionen können lösemittelfrei sein oder geringe Anteile an üblichen organischen Lösemitteln enthalten. Bevorzugt sind die wäßrigen Dispersionen frei von organischen Lösemitteln.

Bevorzugt kommt eine lösemittelfreie wäßrige Polyurethan-Dispersion auf der Basis von bzw. hergestellt aus hydroxylhaltigen Polyestern und/oder Polyethern zum Einsatz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn des Polyurethan-Harzes von 10000 bis 20000 sowie einem Festkörper in der Dispersion von 20 bis 30 Gew.-%.

Die Dispersionen können sterisch, anionisch oder kationisch stabilisiert sein. Eine anionische Stabilisierung kann erfolgen durch Neutralisation von Säuregruppen, beispielsweise Sulfonsäuren oder Carbonsäuren, mit Aminen wie beispielsweise Ammoniak, Triethylenamin oder Dimethylethylenamin. Kationisch können die Dispersionen durch Neutralisation von quaternisierten tertiären Aminen mit Säuren stabilisiert werden.

Als Vernetzer für die als Bindemittel genannten Harze werden bevorzugt Polyisocyanate verwendet. Dies können die in üblicher Weise verwendeten Polyisocyanate der Lackchemie sein, beispielsweise aliphatische Isocyanate, wie Isophorondiisocyanat und Hexandiisocyanat, sowie aromatische Polyisocyanate, wie Toluylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat. Eingesetzt werden können auch Trimerisate der genannten Isocyanate, einzeln oder in Mischung. Die Polyisocyanate können unverkapt oder verkapt mit üblichen Verkappungsmitteln sein.

Darüber hinaus können auch andere Härter zum Einsatz kommen, beispielsweise auf der Basis von emulgierbaren Epoxiden.

Vorzugsweise wird als Polyisocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt.

Die Kleber-Zusammensetzung kann ein- und mehrkom-

ponentig zum Einsatz kommen. Bevorzugt ist die Anwendung als zweikomponentiges System. In diesem Fall können die Polyisocyanat-Vernetzer unverkapt verwendet werden.

Die wäßrige Kleber-Zusammensetzung kann übliche, dem Fachmann geläufige Zusätze wie beispielsweise Weichmacher, Lösemittel und zusätzliche Harze enthalten. Diese Zusätze können der Verbesserung der Haftung, der Senkung der Filmbildungstemperatur, der Erhöhung der Klebrigkeit dienen. Desweiteren können auch Füllstoffe und andere für Klebstoffe übliche Zusätze enthalten sein.

Für den Einsatz im Lebensmittel- bzw. Arzneimittelvepackungsbereich kann beispielsweise eine antibakterielle Ausstattung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung von Vorteil sein, beispielsweise durch Zusatz von Formaldehyd und weiteren dafür geeigneten üblichen Substanzen.

Die wäßrige Klebstoff-Zusammensetzung kann in mit dem Vernetzer homogen vermischter Form vorliegen oder insbesondere im Falle von zwei- oder mehrkomponentigen Systemen mit dem Vernetzer vor deren Verarbeitung homogen gemischt und mit üblichen Methoden auf die gegebenenfalls vorbehandelten Klebeflächen aufgetragen. Eine Vorbehandlung kann erfolgen durch beispielsweise Reinigen, Beizen, chemische Vorbehandlung, Corona-Vorbehandlung der jeweiligen Kleboberfläche. Die Substrate können dabei beispielsweise Metall, Kunststoff, Glas, Papier, Pappe, Holz und andere sein. Die Härtung bzw. das Abbinden des Klebstoffes kann entweder bei Raumtemperatur oder forciert bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Die dazu erforderliche Wärme kann beispielsweise durch beheizte Umluftöfen, durch Heizstrahler, durch Kontaktwärme sowie auch durch IR- und Hochfrequenzbestrahlung oder durch induktive Erwärmung zugeführt werden.

Beispielsweise kann die Klebstoffzusammensetzung bis zu einer Woche bei Raumtemperatur oder forciert bis zu drei Tagen bei 40°C aushärten.

Das Auftragen der Klebstoffzusammensetzung ist mit üblichen Methoden möglich, beispielsweise Aufwalzen, Rakeln, Sprühen oder Vakuumtiefziehen- und Stempelpressverfahren. Die Auftragsart wird dabei bestimmt durch die Größe und Art der Oberfläche und die gewünschte Auftragsstärke. Je nach gewünschter Auftragsstärke können beispielsweise Mengen von 1 bis 20 g pro qm zum Einsatz kommen. Die Auftragsmenge kann aber auch darunter oder darüber liegen, je nach dem gewünschten Einsatz. Zum Verkleben von zwei Flächen kann der Auftrag auf eine oder beide der zu verklebenden Flächen erfolgen.

Die Klebstoffzusammensetzung wird bevorzugt als Kaschierkleber zur Herstellung beispielsweise von Verbundfolien bzw. Papier/Kunststoff-Kaschierungen für die Verpackungsindustrie im Lebensmittel- und Arzneimittelsbereich eingesetzt. Für diese Zwecke kommen als Auftragverfahren insbesondere das Walzen oder Rakeln zur Anwendung. Bevorzugt beträgt die Auftragsmenge für diesen Anwendungszweck 1 bis 20 g pro m², bevorzugt 1 bis 5 g pro m².

Die Klebstoffzusammensetzung kann dazu beispielsweise über Walzen auf eine oder beide der zu verklebenden Flächen, beispielsweise Folien aufgetragen und getrocknet werden und die Flächen anschließend über ein Kaschierwerk zusammengefügt werden.

Die Klebstoffzusammensetzung ist auch für das Kleben von Kunststofffolien auf Metallbleche und/oder Metallfolien geeignet.

Mit der wäßrigen Klebstoffzusammensetzung ist es möglich, verklebte Verpackungsmaterialien herzustellen, welche nahezu undurchlässig sind für gasförmige Stoffe sowie für Wasserdampf. Dies ermöglicht einen hohen Schutz der verpackten Güter beispielsweise aus dem Lebensmittel- und

Arzneimittelbereich gegenüber dem Eindringen und/oder dem Austreten der genannten Stoffe und somit gegenüber unerwünschten Veränderungen bzw. Schädigungen der Güter. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn hohe Lagerzeiten erforderlich sind.

Mit Hilfe der Klebstoffzusammensetzung kann bei der Anwendung als Kaschierkleber für Verbundfolien auf die Verwendung von Spezialfolien mit geringer Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit verzichtet werden, da allein der Klebstoff eine derartige Durchlässigkeit verhindert.

Beispiel

Zu der vorgelegten Menge eines handelsüblichen wäßrigen Dispersionsklebstoffes auf Polyurethanbasis wird eine wäßrige Dispersion des Schichtminerals Microlite® so zugesetzt, daß die erhaltenen Klebstoffsysteme das Schichtmineral in einer Menge von 15 und 25 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf festes Bindemittel in der Zusammensetzung.

Zwei Polyethylenfolien werden mit 3 g/m² Klebstoffsystem mittels eines Rakels beschichtet (entspricht einer Naßfilmdicke von 12 µm bei einem Festkörper von 25%) und anschließend kaschiert. Die Walzentemperatur der Kaschieranlage beträgt 50°C.

Die fertigen Lamine werden 7 Tage bei Raumtemperatur ausgehärtet.

Die Permeabilitätsmessungen für Sauerstoff zeigen folgende Ergebnisse:

Gew.-% Microlite®	Permeabilität [cc mm/m ² × Tag × atm. bei 23°C, 0% RH]	
0	146	
15	1,5	
25	0,9	

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verkleben von zwei oder mehreren Substraten durch Auftrag eines wäßrigen Dispersionsklebstoffs auf mindestens eine der zu verklebenden Flächen der Substrate und Zusammenfügen der zu verklebenden Flächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein wäßriger Dispersionsklebstoff aufgetragen wird, der ein Schichtmineral mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtmineral ein Schichtsilikat verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikat Vermiculite verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zum Kaschieren von Papier, Pappe oder Folien durchgeführt wird.

5. Wäßriger Dispersionsklebstoff zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er als Bindemittel ein oder mehrere hydroxyfunktionelle Polyurethane und/oder Poly(meth)acrylate enthält und zusätzlich ein Schichtmineral mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchen-

durchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen.

6. Wäßriger Dispersionsklebstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er ein freies oder verkapptes Polyisocyanat als Vernetzer enthält.

7. Verwendung der wäßrigen Dispersionsklebstoffe nach Anspruch 5 oder 6 als Kaschierkleber zur Herstellung von Verbundfolien und Papier-Kunststoffkaschierungen.

8. Verwendung nach Anspruch 7 für die Herstellung von Verpackungsmaterialien.

9. Verwendung nach Anspruch 8 für Verpackungsmaterialien im Lebensmittel- und Arzneimittelbereich.

DE19960411 A1

Verfahren zum Kaschieren von Substraten und hierfür geeigneter Kleber

DuPont Performance Coatings GmbH & Co KG

Inventor(s):Reis, Oliver ;Diesel, Hans-Dieter ;Hürter, Hans-Ulrich ;Schreiber, Peter ;Simmrock, Hans-Ulrich

Application No. DE19960411 DE, **Filed** 19991215, **A1 Published** 20010705

Abstract: Verfahren zum Verkleben von Substraten durch Auftrag eines wäßrigen Dispersionsklebstoffs auf mindestens eine der zu verklebenden Flächen oder Substrate und Zusammenfügen der zu verklebenden Flächen, bei dem ein wäßriger Dispersionsklebstoff aufgetragen wird, der ein Schichtmaterial mit einer Plättchenstruktur in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelfestkörper des wäßrigen Dispersionsklebstoffs, enthält, wobei die Plättchen einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von bis zu 30 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,001 bis 0,5 µm (10 bis 5000 Å) aufweisen.

Int'l Class: C09J01104; C09J00500 B32B00712 B65D07900

Patents Citing This One (1):

WO0226908A1 20020404 HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

ADHESIVES HAVING BARRIER PROPERTIES